

Polyester powder paint compsn. having low curing temp. - contains polyester prepd. from glycols and dibasic acids contg. endo-methylene tetrahydrophthalic acid component

Patent Assignee: ASAHI CHEM IND CO LTD

Inventors: NISHIGAKI Y; NOGAMI S; SUZUKI Y; WAKE K

Patent Family (2 patents, 1 country)						
Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update
JP 52063224	A	19770525	JP 1975138665	A	19751120	197727
			JP 1975138665	A	19751120	
JP 1978042340	B	19781110				197849

Priority Application Number (Number Kind Date): JP 1975138665 A 19751120

Alerting Abstract: JP A

Resin compsn. for powder paint use which cures sufficiently at 130 to 220 degrees C in 5 to 40 mins. in air is composed of (1) polyesters having softening pts. of 40-150 degrees C and mol. wt. 500-8000 formed from glycols and dibasic acids contg. 10-50 mol.% of end-methylene tetrahydrophthalic acid component, (2) additives, (3) pigments and (4) radical initiators.

It is pref. to use 50 - 78 mol % (of the total dibasic acid) of aromatic dibasic acids for improvements of storage stability and fluidity on baking, to use <15 mol.% of aliphatic dibasic acids for improvement of developing property and smoothness of paint film and to use <30 mol.% of glycols contg. cycloalkylene and/or phenyl gp. to raise softening points of polyesters.

International Classification (Additional/Secondary): C08F-299/04, C08G-063/54, C09D-003/68, C09D-005/00

⑨日本国特許庁
特 許 公 報

⑩特許出願公告

昭53-42340

⑪Int.Cl.² 識別記号 ⑫日本分類 庁内整理番号 ⑬公告 昭和53年(1978)11月10日
C 09 D 3/68 24(3) B 815.2 6737-48
C 08 F 299/04# 26(3) C 51 7160-45
C 09 D 5/00 101 24(3) C 04 7016-48 発明の数 1

(全 7 頁)

1.

2

⑭低温硬化性粉体塗料用樹脂組成物

⑮特 願 昭50-138665
⑯出 願 昭50(1975)11月20日
公 開 昭52-63224
⑰昭52(1977)5月25日
⑱発 明 者 野上純孝
富士市般島2の1旭化成工業株式
会社内
同 西畑好和
同所
同 和気敬一
同所
同 鈴木良雄
同所
⑲出 願 人 旭化成工業株式会社
大阪市北区堂島浜通1の25の1

⑳特許請求の範囲

1 ポリエステル構成成分中の二塩基酸成分の少
なくとも10モル%、高々50モル%がエンドメ
チレンテトラヒドロフタル酸成分よりなる二塩基
酸とグリコール類より得られたポリエステルであ
つて、軟化温度が40~150℃、分子量が
500~8,000であるポリエステルと添加剤 25
0.01~5重量%、顔料1.0~50重量%及び
10時間半減期温度が70℃以上であるラジカル
発生剤0.5~7重量%より成り、塗装された粉末
が130~220℃の空气中5~40分で良好な
硬化性を示す粉体塗料用樹脂組成物。

発明の詳細な説明

本発明は、その構成成分たる二塩基酸成分の少
なくとも10モル%が、エンドメチレンテトラヒ
ドロフタル酸成分よりなる、二塩基酸とグリコ
ール類から得られるポリエステルとラジカル発生剤 35
を使用して粉体塗料用樹脂組成物を得ることを目
的にしたものであり、良好な低温硬化特性を有す

る粉体塗料用樹脂組成物を提供することにある。

更に詳しくは、本発明は、本出願人に先に出願
した特開昭50-6637号の発明の改良に関する
ものであり、その目的を上記発明の組成物にラ
ジカル発生剤を更に添加する事に依り、達成した
ものである。

ポリエステル樹脂を用いた熱硬化性粉体塗料用
樹脂組成物は電気的特性、耐熱性がすぐれ、良好
な耐熱性と優れた機械的塗膜物性を持つなどの理
10 由により大いに将来が期待され、多くの開発が進
められている。

粉体塗料用ポリエステル樹脂組成物として、ポ
リエステル樹脂-アミノ樹脂系、ポリエステル樹
脂-封鎖イソシアネート系、不飽和ポリエステル
15 樹脂-固体ビニルモノマー-ラジカル触媒系が知
られている。

しかし、アミノ樹脂又は封鎖ポリイソシアナ
ートを硬化剤として使用する粉体塗料は、硬化反応
を行うに際し、反応生成物が揮発性を持ち塗面よ
り発散される。この揮発物の急激な発散は、塗面
につやひけ、ピンホール、ワヤ等を生じ易く、
これらの塗膜欠陥は塗膜の美観と防食を著るしく
損う。また固体状不飽和ポリエステルと固体のビ
ニル単量体またはアリル単量体又はプレポリマー
を組みあわせ、ラジカル的に硬化させる粉体塗料
は硬化速度と塗膜の流動性をバランスさせること
が困難であり、かつ、単量体の添加は貯蔵安定性
を著るしく悪化させる。

本発明者らはこの様な欠点の無い新規な粉体塗
30 料用樹脂組成を開発するため数多くの検討を続け
た結果、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸成
分を二塩基酸成分の一部とするポリエステルは、
これを粉体にし、塗布基材上に塗布した場合、空
氣中、高温に於いて、良好な流動性を示し、平滑
にして均一な膜を形成すると同時に良好な硬化性
を示し、塗膜はすぐれた塗膜物性を示すことを発
見しすでに出願した。(特開昭50-6637号

3

公報)

粉体塗料がライン塗装に使用される事例が増すに従い、生産性の向上、省資源の面より、低温、短時間で硬化反応の終結する粉体塗料の開発が強く望まれている。

本発明者は、上記発明を利用し、これを低温、短時間の焼き付け条件下で硬化が完結する粉体塗料用樹脂組成物として完成させるべく鋭意努力した結果、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸成分が全二塩基酸成分の少なくとも10モル%を占める、二塩基酸とグリコール類から得られたポリエステルに添加剤、顔料及びラジカル触媒を添加したものが粉体塗料用樹脂組成物としてすぐれた特性、すなわち、低温短時間の焼き付け条件において良好な流動平滑性と良好な硬化性を有することを見出したものである。

すなわち、本発明は二塩基酸とグリコール類から公知の方法によりポリエステルを製造する際、使用する二塩基酸の少なくとも10モル%が、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸（誘導体）であることを必須条件とするものであり、10モル%未満では本発明の効果すなわち低温短時間の焼き付け条件によつて硬化が完結し優れた物性の塗膜を与える効果は十分発揮できない。また50モル%を超えると得られた塗膜が着色するなどの欠点があるため好ましくない。ここでエンドメチレンテトラヒドロフタル酸として、その酸無水物、エステル誘導体等エステル化能を有する誘導体も有効に使用しうる。

エンドメチレンテトラヒドロフタル酸と共に使用できる二塩基酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、1,5-, 2,6-ナフタリンジカルボン酸、P, P'-ジフェニルジカルボン酸、P, P'-ビス（カルボキシフェノキシ）エタン、P, P'-メチレンジ安息香酸、P, P'-エチレンジ安息香酸などの芳香族系二塩基酸、無水マレイン酸、フマル酸などの不飽和二塩基酸、こはく酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族二塩基酸等が使用できる。勿論これらの酸は酸のみでなく、エステル化能を有する誘導体も使用できる。

グリコール類としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シク

4

ロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、水添ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物などが使用でき、これらは単独ないし、混合物として使用される。

粉体塗料樹脂組成物は、①常用温度においてプロッキングしないこと、②焼き付け温度において急速に粘度が低下し、良好な流展性を持つこと、③流展後、短時間で硬化反応が完結し、良好な塗膜物性を与えることの3点が最も重要な条件である。これ等の条件を満たすには、ポリエステル合成において原料の種類及び使用量に細心の注意をはらわねばならない。

すなわち、これらエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、他の二塩基酸、グリコール類の組み合わせは、得られるポリエステルの軟化温度40〜150℃となる様な組み合わせが必要であり、軟化温度が40℃未満のポリエステルを用いた粉体塗料は貯蔵安定性が悪く、常用温度で固化し実用に供し難い。この様な組み合わせの好適な例として、使用する全二塩基酸の30モル%、好ましくは50モル%以上の芳香族二塩基酸を粉末の貯蔵安定性の面から使用するのが望ましく、焼き付け時の塗膜の流動性の面から78モル%以下が望ましい。

又、脂肪族二塩基酸成分は塗料の流展性、塗膜の平滑性を向上させる力を持つと共に、ポリエステルの軟化温度を低下させ、全二塩基酸の15モル%、好ましくは10モル%以下の使用が望ましい。

使用するグリコールの内、シクロアルキレン基又はフェニル基を有するグリコールの使用は得られたポリエステルの軟化温度を上昇させ、良好な貯蔵安定性を持つ粉末を得るが、焼き付け条件が低温短時間の場合塗面の機械的物性を低下させる。

故に使用するグリコール中、シクロアルキレン基及び又はフェニル基を持つグリコール類を40モル%以下、好ましくは30モル%以下の量で使用する事が望ましい。

本発明の効果を失わない範囲でジカルボン酸成分、ジオール成分の一部をそれぞれモノカルボン酸、モノオールまたはトリカルボン酸、トリオールなどの多官能物に置換することもさしつかえない。この場合、多官能物の使用量は、塗膜の平滑性を損わない範囲、すなわちジオール又はジカル

5

ボン酸の15モル%以下が望ましい。

これ等ポリエステル原料は、100℃から220℃までの温度で攪拌しながら、不活性ガスを通じ、反応原料混合物を加熱し、エステル化反応による生成水または生成アルコールを除去する事により製造することができる。この際ジカルボン酸の低級アルキルエステルを原料とし、さらにジカルボン酸と混合使用する場合、最初ジカルボン酸のエステルとグリコールからエステル交換触媒の存在下でエステル化反応を行ない、低級アルコールを除去した後、ジカルボン酸、必要に応じてジオールを引き続き加え、生成水を除去することが望ましい。さらに重縮合触媒を加え反応の末期に10~10⁻³ mmHgの減圧下に反応を進め、グリコールを除去し分子量を高めることも可能である。この様にして得られたポリエステルの数平均分子量は500~8000が望ましく、特に2000~7000が塗膜物性、塗面の平滑さから望ましい。この様にして製造したポリエステルは室温において固体であり、130~220℃の焼き付け条件範囲で急激に粘度が減少し、塗面状態の優れた塗膜を与えることができる。

本発明に使用しうる顔料とは、一般に粉体塗料用として使用している無機および有機の顔料、染料であり、例えば、酸化チタン、酸化鉛、酸化鉄、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどが挙げられる。これ等の使用量は、必要に応じて種々変えられるものであるが、本発明の粉体塗料用樹脂組成物中、1.0~50重量%が好ましい。

本発明でいう添加剤とは、粉体塗料の製造に際し必要な添加剤をいうものであり、樹脂組成、用途等に応じ、流展剤、着色安定剤、螢光増色剤、硬化促進剤等を使用しうるものである。添加剤は種々組み合わせることが可能であるが、その量は、使用する添加剤各々につき組成物中0.01~5重量%が適当である。

本発明で使用するラジカル発生剤とは、加熱により容易に分解し、硬化反応を開始させるラジカルを発生させる化合物である。使用するラジカル発生剤の分解が常温近くで起るラジカル発生剤はこれを使用した粉体塗料が貯蔵中に変質し塗膜物性が低下すると共に、焼き付け時の流展性と硬化性のバランスがくずれ塗膜の平滑性が失われる。

6.

本発明に使用されるラジカル発生剤の半減期10時間を得るための分解温度が70℃以上、好ましくは90℃以上のラジカル発生剤であり、かつ、焼き付け温度における半減期が1分以上のラジカル発生剤を使用するのが望ましく、添加量は0.5~7重量%が適当である。

さらに、本発明の効果をそこなわない範囲で、他の樹脂、助触媒等を加えることは可能である。

本発明粉体塗料用樹脂組成物は、上記ポリエステル樹脂、顔料、添加剤、ラジカル発生剤等を混合してつくられる。混合は、溶剤存在下に分散させた後乾燥させるが、真溶液中に沈殿させる方法、溶融下に混合分散させる方法、粉体と粉体を乾式ブレンドする方法などが採用できる。この混合物を粉細し、100~300メッシュのフルイを通過する部分を採用する。この粒度分布はこれを塗板に塗布する塗布方法により任意に選択することが出来る。

この粉体塗料を基板上に塗布する方法は公知の塗布する方法、例えば、流動浸漬法、静電塗着法などを採用しうる。塗布された塗膜はこれを130℃~220℃、好ましくは、140℃~190℃で5分ないし40分間加熱すると平滑で光沢のよい、高度に硬化した可塑性のある塗膜をうることができる。

以下に実施例をあげて説明するが、本発明は、実施例に限定されるものではない。

実施例 1

還流冷却器、攪拌器、窒素ガス吹き込み装置を装備した500mlフラスコに、次の様な割合いで原料を入れるが、まずエステル交換触媒の存在下に飽和酸のジメチルエステルとグリコールからエステル交換反応により相当するビスヒドロキシアルキルエステルを合成し、引き続きエンドメチレンテトラヒドロフタル酸(誘導体)および他の酸(誘導体)および多価アルコール類を加え、窒素ガスを吹き込みながら180~200℃で反応率が95%まで常圧下で反応を行わせる。引き続き重縮合触媒を加え0.01~0.2 mmHgの減圧下5~6時間反応を行ない200℃での溶融粘度が10~30ポイズに達した時反応を中止し急冷した。ポリエステル合成条件及びポリエステルの特性を表1に記した。

実施例 2

7

粉体塗料の製造

上記実施例1により製造したポリエステル樹脂の小豆大に粉細したもの100重量部に石原産業製ルチル型酸化チタンR82033重量部、大内新興製ノクラック2000.15重量部、表面調整剤1.5重量部、ラジカル発生剤を加え、西独ラベンダー社製プラスチックオーダーにより練合した。

練合条件はセル温80℃、スクリュー回転数130回/分、練合時間10分であつた。混合さ

8

れた混合物を冷却、粉碎し、150メッシュのふるいを通過した部分を採集した。

塗装実験

上記粉体塗料をランズバーク社静電塗装機モデル321により膜厚70～90ミクロンになる様に塗装した塗装物を150～170℃にセットした熱風焼付炉に入れ20分間焼き付けたものの塗膜物性を表2に示す。

表 1 ポリエステル樹脂の製造

樹脂 No.	仕 込 み 組 成					酸 価	分 子 量	軟化温度 ℃	エステル 交換酸濃度 wt%	重合触媒 wt%
	HA	不飽和酸	飽和酸	グリコール	グリコール					
1	モル 0.9	FA 0.1	TPA 1.4	モル —	BG 3.0	0.3	3800	48~50	Ca(OAc) ₂ 0.05	Sb ₂ O ₃ 0.03
2	0.9	〃	〃 1.6	〃	〃 3.5	0.5	5300	54~57	〃	〃
3	0.7	〃 0.3	〃 1.8	〃	〃 3.2	0.6	5600	52~54	〃	〃
4	1.0	—	〃 2.0	〃	〃 3.2	0.4	4700	49~54	〃	〃
5	0.2	—	〃 1.7	〃	〃 2.0	0.2	6300	55~58	〃	〃
6	0.9	FA 0.1	IPA 2.0	〃	〃 2.2	0.4	4100	50~53	—	〃
7	1.0	—	DPDC 1.25	〃	〃 2.0	1.5	7200	56~58	Mn(OAc) ₂ 0.05	〃

TPA テレフタル酸ジメチル
IPA イソフタル酸
HA エンドメチレンチトラヒドロフタル酸無水物
DPDC P,P'-ジフエニルエタンジカルボン酸ジメチル
BG エチレングリコール
PG プロピレングリコール
FA フマール酸

11

12

表 2 配合及び塗膜物性

ラジカル航線は日本油脂(株)製である。

実施例1 樹脂名	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
配 合	ハークミルD	"	"	ハークミルD-P	"	ハークミルD	ハークミルD	"	"	"
ラジカル発生剤重量部	1	3	"	2	"	2	5	"	"	"
発付条件	160× 20	"	"	"	"	"	"	140 20	150 20	160 20
光 沢	91.8	96.0	90.1	91.6	92.1	90.5	92.6	96.7	89.2	96.4
60°鏡面反射										
平滑性	良好	"	"	"	"	"	"	"	"	"
肉厚判定	100	"	"	"	"	"	"	"	"	"
密着性	100	"	"	"	"	"	"	"	"	"
ゴパン目テスト	100	"	"	"	"	"	"	"	"	"
エリクセン	9.7	9.5	9.3	9.2	8.9	9.4	9.1	5.6	3.6	4.8
耐屈曲性	φ2mm 合格	"	"	"	"	"	"	"	φ10mm 合格	"
JISK5400	50mm 合格	"	"	"	"	"	"	30mm 合格	15mm 合格	25mm 合格
耐衝撃性デュボネ	3H 合格	"	"	"	"	"	"	2H 合格	H 合格	H 合格
鉛筆硬度	良好	"	"	"	"	"	"	"	一部溶出	合格
耐溶剤性	非エチ30分浸漬	"	"	"	"	"	"	"	"	"
促進耐候性	光沢保持率 90%以上	"	"	"	"	"	"	"	"	"
ウエザオメーター 300時間										

13

本発明は空気硬化能を持つポリエステルにラジカル発生剤を添加し、その硬化性を向上させる事
を特徴とした粉体塗料用樹脂組成物であり、その
効果は、より低温、短時間の焼付条件下で硬化反
応が完結し、優れた塗膜物性を持つ塗膜が得られ 5
る効果である。

すなわち、ラジカル発生剤の添加により、130

14

℃～150℃の低温焼付条件において硬化させる
ことが可能となり、150～170℃の焼き付け
条件における塗膜物性の向上がもたらされる。

引用文献

特 開 昭50-6637